

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-306582

(43)Date of publication of application : 02.11.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-114332

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 22.04.1999

(72)Inventor : OBARA HIDEHIKO
NISHIOKA KEIKO
YAMAGUCHI SHOJI
WATANABE KENJI
MISE NOBUTAKE

(54) GRAPHITE MATERIAL FOR ELECTRODE AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the reversible capacity of a battery and to keep high capacity in rapid charge/discharge by setting the sum of the separation quantity of CO and that of CO₂ due to temperature rise between specific temperatures to a specified value, and by allowing amorphous carbon to reside on a surface.

SOLUTION: The sum of the separation quantities of CO and CO₂ of this graphite material due to temperature rise from 25° C to 800° C is 5-100 μmol/g. Since the introduction of an oxygen-containing functional group is sufficient, an electrolyte and an electrolytic solution are reduced by lithium ions in utilizing it for a negative electrode, so that an interfacial film developed on the surface is stabilized, and irreversible capacity is not increased. Preferably the half-value width of a peak of 1570-1620 cm⁻¹ in an argon laser Raman spectrum is 20-40 cm⁻¹, and the R value that is a ratio of the peak intensity, of 1350-1370 cm⁻¹ to this peak intensity is 0.2-2.0. Amorphous carbon on the surface is formed by a mixing baking method with an organic substance or a CVD method. The graphite material preferably introduces the oxygen-containing functional group into the surface during surface treatment by the user of fluorine, ozone or nitric acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-306582

(P2000-306582A)

(43) 公開日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 Z 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-114332
(22) 出願日 平成11年4月22日 (1999. 4. 22)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 小原 秀彦
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72) 発明者 西岡 圭子
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(74) 代理人 100095843
弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極用黒鉛材料およびそれを用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 可逆容量が大きくて、急速充放電でも高容量を維持するリチウムイオン二次電池、およびその負極用黒鉛材料を提供すること。

【解決手段】 25℃から800℃まで昇温したときのCO脱離量とCO₂脱離量の和が5~100 μmol/gであり、非晶質炭素が表面に存在することを特徴とする電極用黒鉛材料、および該黒鉛材料を負極として利用したリチウムイオン二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 25℃から800℃まで昇温したときのCO脱離量とCO₂脱離量の和が5～100μmol/gであり、非晶質炭素が表面に存在することを特徴とする電極用黒鉛材料。

【請求項2】 アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける1570～1620cm⁻¹のピーク強度に対する1350～1370cm⁻¹のピーク強度の比であるR値が0.2～2.0であることを特徴とする請求項1に記載の電極用黒鉛材料。

【請求項3】 アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける1570～1620cm⁻¹のピークの半値幅が20～40cm⁻¹であることを特徴とする請求項1または2に記載の電極用黒鉛材料。

【請求項4】 フッ素化剤、オゾンまたは硝酸を用いた表面処理が施されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電極用黒鉛材料。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の電極用黒鉛材料を含むことを特徴とする電極。

【請求項6】 請求項5に記載の電極からなる負極、正極、および溶質と非水溶媒とからなる非水系電解液を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。更に詳しくは、高い電流密度での充放電においても高放電容量を維持するリチウムイオン二次電池、およびその負極用黒鉛材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池のさらなる高容量化が望まれている。そのため、ニッケル・カドミウム、ニッケル・金属水素化物電池に比べ、よりエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池が注目されている。その負極材料としては、最初にリチウム金属を用いることが試みられたが、充放電を繰り返すうちにデンドライト状のリチウムが析出してセパレーターを貫通して正極にまで達し、短絡して発火事故を起こす可能性があることが判明した。そのため、充放電過程におけるリチウムの出入りを層間で行い、リチウム金属の析出を防止できる炭素材料を負極材料として使用することが注目されている。

【0003】 この炭素材料として、特開昭57-208079号公報では黒鉛材料を使用することが提案されている。また、特開平4-237949号公報では、高分子炭化物、コークス、石炭および石油ピッチ焼成物など、黒鉛よりも結晶性が低い炭素質物を使用することが提案されている。更に、特開平4-368778号公報や特開平4-370662号公報では、非晶質部と結晶性の高い黒鉛質の多相構造を有する複合炭素質物を用いることが提案されている。

【0004】 炭素質、黒鉛質粒子（炭素質、黒鉛質およびそれらを含む複層炭素質物）は、難黒鉛化性炭素材料に比べて結晶性が高く、真密度が高い。従って、これら炭素、黒鉛類の炭素材料を用いて電極を構成すれば、高い電極充填性が得られ、電池の体積エネルギー密度を高めることができる。しかしながら、それらの炭素質表面は本質的に極性のある電解液には濡れにくく、高充填されればされるほど電極内部の空隙は減少してリチウムイオンの拡散は阻害されてしまう。このため、高容量及び、高率での充放電を要求される電気自動車などに利用しう程度の十分な特性は得られていない。

【0005】 性能向上のための効果的な方法として、炭素負極剤の表面をフッ素を含有したガスで処理する方法（特開平7-312218号公報や特開平9-245793号等）、カーボンナノチューブのようなマイクロな材料にイオン性もしくは共有結合性のフッ素を表面に結合させることにより過電圧を改良する方法（特開平9-289019号公報）が提案されている。しかしながら、いずれの方法による材料を用いても、黒鉛の理論容量に近い容量や、高い電流密度での十分な充放電容量値は得られていない。更に、特開平10-284080号公報には、表面に非晶質炭素を有する黒鉛材料を、酸、アルカリ処理することが記載されている。しかしながら、ここにはCO脱離量とCO₂脱離量の和が電極用黒鉛材料の性能に影響を与えることの記載は無く、また具体的実施例で得られる黒鉛材料の処理程度は低く、得られる二次電池性能は、未だ向上が求められるレベルのものであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、これらの従来技術の問題を解決することを課題とした。すなわち本発明は、可逆容量および高い電流密度での容量低下を改善し、急速充放電でも高容量を維持するリチウムイオン二次電池、およびそれに用いる炭素材料を提供することを解決すべき課題とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、昇温時のCOおよびCO₂脱離量が特定の範囲内にあり、かつ非晶質炭素が表面に存在する黒鉛材料を負極として使用することにより、高い電流密度での充放電においても高容量を維持することができるリチウムイオン二次電池を提供しうることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、25℃から800℃まで昇温したときのCO脱離量とCO₂脱離量の和が5～100μmol/gであり、非晶質炭素が表面に存在することを特徴とする電極用黒鉛材料を提供するものである。

【0008】 本発明の黒鉛材料は、アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける1570～1620cm⁻¹のピーク強度に対する1350～1370cm⁻¹のピーク強

度の比であるR値が0.2~2.0であり、1570~1620 cm⁻¹のピークの半値幅が20~40 cm⁻¹であることが好ましい。なお、本明細書において「~」はその前後に記載される数値を含む範囲を意味する。また、本発明の黒鉛材料は、フッ素化剤、オゾンまたは硝酸を用いた表面処理が施されていることが好ましい。本発明は上記の黒鉛材料を含む電極も提供する。さらに本発明は、該電極からなる負極、正極、および溶質と非水溶媒とからなる非水系電解液を有するリチウムイオン二次電池も提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の黒鉛材料、電極およびリチウムイオン二次電池について詳細に説明する。

【0010】黒鉛材料

本発明の黒鉛材料は、25℃から800℃まで昇温したときのCO脱離量とCO₂脱離量の和が5~100 μmol/gであり、非晶質炭素が表面に存在することを特徴とする。CO脱離量とCO₂脱離量の和は8~90 μmol/gであることが好ましく、11~80 μmol/gであることがより好ましく、11~70 μmol/gであることがさらに好ましく、12~50 μmol/gであることが特に好ましい。

【0011】25℃から800℃まで昇温したときのCO脱離量とCO₂脱離量の和が5 μmol/g未満である場合には、リチウムイオン二次電池の負極として利用したときに該負極表面に生成する電解質および電解液がリチウムイオンによって還元されて生成する界面皮膜（SEI被膜）を十分安定させるに足りる量の含酸素官能基が導入されていないため、十分な容量が得られない。一方、25℃から800℃まで昇温したときのCO脱離量とCO₂脱離量の和が100 μmol/gよりも多い場合には、リチウムイオン二次電池の非可逆容量が増加し、可逆容量の低下を引き起こしてしまう。

【0012】本明細書において「25℃から800℃まで昇温したときのCO脱離量とCO₂脱離量」は、昇温熱分解質量分析計（TPD-MS）を用いて測定した値を意味する。具体的には後述する試験例1に記載される方法、およびそれに準ずる方法により測定された値を意味する。測定対象となる黒鉛材料は、通常は粒状のまま

で測定する。

【0013】本発明の黒鉛材料は、アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける1570~1620 cm⁻¹に存在するピークの強度（IA）に対する1350~1370 cm⁻¹に存在するピークの強度（IB）の比であるR値（IB/IA）が、0.20~2.0であることが好ましく、0.21~1.50であることがより好ましく、0.22~1.20であることがさらに好ましく、0.25~1.20が一層好ましく、0.30~1.0が特に好ましい。R値が0.2未満である場合に

は十分な含酸素官能基が表面に導入されていない傾向があり、2.0よりも高い場合には、黒鉛構造はかなり破壊されており、リチウムの層間への吸蔵が困難になる傾向にある。また、本発明の黒鉛材料は、アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける1570~1620 cm⁻¹のピークの半値幅が20~40 cm⁻¹であることが好ましく、23~35 cm⁻¹であることがより好ましく、25~33 cm⁻¹であることがさらに好ましい。

【0014】本発明の黒鉛材料を製造するのに用いられる黒鉛質原料は、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズをはじめとして、ピッチ系、ポリアクリロニトリル系、メソフェーズピッチ系、気相成長系の黒鉛化炭素繊維を粉末状に加工したものも用いることができる。また、単体でも、これら二種以上を混合して用いてもよいが、この中で最も好ましいのは精製天然黒鉛または人造黒鉛である。また、熔融溶解性有機物、熱硬化性高分子等を不活性ガス雰囲気下または、真空中において600~3000℃、好ましくは800~1800℃の温度で加熱することによって得られる人造黒鉛、

コークス等の既製の炭素質物を更に加熱処理して黒鉛質化を適度に進行させて得られる人造黒鉛も使用できる。

【0015】これらの黒鉛質原料は、X線回折による（002）面の面間隔d₀₀₂が3.37 Å以下であることが好ましく、3.36 Å以下であることがより好ましい。また、C軸方向の結晶子の大きさ（L_c）は500 Å以上であることが好ましく、1000 Å以上であることがより好ましい。なお、本明細書でいうこれらの数値は、学振法に基づく補正を行った数値である。また、波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1570~1620 cm⁻¹の範囲に存在するピークの強度（IA）に対する1350~1370 cm⁻¹の範囲に存在するピークの強度（IB）の比であるR値（IB/IA）は、通常0.45以下であることが好ましく、0.40以下であることがより好ましく、0.35以下が更に好ましく、0.32以下が一層好ましく、0.30以下が特に好ましい。

【0016】これらの黒鉛質原料の表面に非晶質炭素を形成することによって、本発明の黒鉛材料を作製することができる。ただし、入手した黒鉛質原料の表面にすでに非晶質炭素が形成されている場合は、特に表面に非晶質炭素を形成する処理を行う必要はない。表面に非晶質炭素を形成する方法は特に制限されない。黒鉛質原料の表面に非晶質炭素を形成させる好ましい方法として、例えば、黒鉛質原料と有機物等とを混合して焼成する方法や、CVD法などを挙げることができる。

【0017】有機物としては、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチや乾留液化油などの石炭系重質油や、常圧残油、減圧残油等の直流系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンタール等

れら重質油を200~400℃で蒸留して得られた固体状残渣物を1~100 μ mに粉碎したのも用いることができる。さらに塩化ビニル樹脂や、焼成によりフェノール樹脂やイミド樹脂となる樹脂前駆体も用いることができる。

【0018】黒鉛質原料と有機物との混合には、回転羽根を用いたかき混ぜ式混合機、ニーダー、かい形ねりまぜ機、ロール形ねりまぜ機などのねりまぜ式混合装置が使用でき、また、容器自身の回転により混合するV形混合機、円筒形混合機、二重円錐形混合機、さらには、混合羽根を用いたリボン形混合機や、回転パドルを用いたパドルドライヤなども使用できる。こうして得られた黒鉛質原料と有機物との混合物を不活性ガス雰囲気中で焼成して表面に非晶質炭素を形成させた黒鉛材料を得ることができる。不活性ガスとしては、窒素、アルゴンなどを用いることができる。

【0019】得られた黒鉛材料は、必要により粉碎して適度な粒径になるようにすることが好ましい。本発明の黒鉛材料は、体積基準メジアン径が5~70 μ mであることが好ましく、10~40 μ mであることがより好ましく、15~30 μ mであることがさらに好ましい。BET法を用いて測定した比表面積は、1~10m²/gであることが好ましく、1~4m²/gであることがより好ましく、1~3m²/gであることがさらに好ましい。また、見かけ密度は炭素被覆に使用した核黒鉛質原料よりも更に向上するが、0.7~1.2g/cm³の範囲であることが好ましい。

【0020】本発明の黒鉛材料は、表面に含酸素官能基を導入するための表面処理を施したものであることが好ましい。表面処理を行うことで、CO脱離量とCO₂脱離量の和をより好ましい範囲に調整することが一段と容易になる。表面処理方法としては、種々の方法が知られているが、例えば、フッ素処理、オゾン処理、硝酸酸化処理等を好適に用いることができる。これらの方法は基本的に独立して行い、2種以上を続けて行ってもよい。フッ素処理に用いるフッ素化剤としては、フッ素ガス、NF₃等のフッ素原子を放出する物質が用いられる。フッ素化剤での処理温度としては、-100℃~200℃、好ましくは、0℃~50℃の温度域が選ばれる。また、フッ素化剤での処理時間は炭素材料に均一にフッ素等が供給されれば短時間の処理でよく、通常は1分~2日間、好ましくは30分以下である。フッ素ガスのフッ素分圧は、加圧~減圧まで特に制限はないが、好ましくは100~760mmHgで処理するのが好ましい。一方、0℃以下の低温、あるいは特開平7-312218号公報や特開平9-245793号公報の実施例に見られるような炭素負極材の表面を100mmHg以下の分圧のフッ素を含有したガスで処理する方法では、効果は不十分である。また、フッ素ガスは単独で用いても、窒素、アルゴン等の不活性ガス、または、酸素等と混合し

て用いてもよい。

【0021】更に、フッ素処理と組み合わせて、その前後に、空気やオゾン酸化、硝酸、硫酸等を用いた湿式酸化処理、あるいは、水蒸気や他の薬剤を用いた賦活処理等を好適に用いることができる。また、複数の表面処理方法を組み合わせて行うこともできる。オゾン処理は乾式でも湿式でも好適に用いることができる。乾式オゾン処理では、オゾン発生装置を用いて、酸素ガス気流中のオゾン濃度が1~100%、好ましくは5~50%としたガス（炭素材20gに対して、流量は1~10リットル/min）を1分から数日、好ましくは1~24時間流して処理を行う。また、湿式オゾン処理は、蒸留水、好ましくは0.01~1Nの酢酸水溶液中に炭素材を分散し、オゾン発生装置を用いて、酸素ガス気流中のオゾン濃度が1~100%、好ましくは5~50%としたガス（炭素材20gに対して、流量は1~10リットル/min）を1分から数日、好ましくは、1~24時間流して処理を行う。

【0022】硝酸処理は、例えば炭素材料20gに対して数N以上、好ましくは10N以上の濃度の濃硝酸を用いて攪拌しながら、反応温度15~100℃、好ましくは80~90℃の温度域で1分から数日、好ましくは3時間から3日程度処理を行う。処理後は、蒸留水等を用いて十分に洗浄する。これらの方法は、特開平10-284080号公報の記載に準じて実施することができる。

【0023】本発明の黒鉛材料は、特定の特性を発揮しうる程度の結晶性を有していることが好ましい。炭素質粉末の結晶性は、リチウムイオンを用いた電気化学的容量で判別することができる。本発明の黒鉛材料は、充放電レートを0.2mA/cm²とした半電池による電気容量にして、270mAh/g以上であることが好ましく、330mAh/g以上であることがより好ましく、350mAh/g以上であることがさらに好ましい。すなわち、炭素六角網面構造がある程度発達した高結晶性炭素材料であって、金属イオンがインターカレーションした際に、C₆Liで表される組成、すなわち炭素6原子に対してリチウム1原子を収容するステージ1構造を形成できる材料であることが好ましい。

【0024】電極

本発明の黒鉛材料を用いて電極を作製することができる。電極の形状および製造方法は特に制限されず、また製造した電極の用途も特に制限されるものではない。例えば、本発明の黒鉛材料に結着剤、溶媒等を加えてスラリー状とし、銅箔等の金属製の集電体の基板にスラリーを塗布・乾燥することによって電極材料を製造することができる。また、該電極材料をそのままロール成形、圧縮成型等の方法で電極の形状に成形することもできる。

【0025】上記の目的で使用できる結着剤としては、溶媒に対して安定な、ポリエチレン、ポリプロピレン、

ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セル
 ロース等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、
 スチレン・イソブレンゴム、イソブレンゴム、ブタジエ
 ンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、
 スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、そ
 の水素添加物、スチレン・イソブレン・スチレンブロ
 ック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマ
 ー状高分子、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエ
 ン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -
 オレフィン(炭素数2~12)共重合体等の軟質樹脂状
 高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエ
 チレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合
 体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン、特にリチ
 ウムイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物が挙げ
 られる。

【0026】上記のイオン伝導性を有する高分子として
 は、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等
 のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の
 架橋体高分子、ポリエピクロロヒドリン、ポリフォス
 ファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリ
 ビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高
 分子化合物に、リチウム塩、またはリチウムを主体とす
 るアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロ
 ピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチ
 ロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合し
 た系を用いることができる。この様なイオン伝導性高分
 子組成物の室温におけるイオン導電率は、好ましくは 10^{-5} S/cm以上、より好ましくは 10^{-3} S/cm以上
 である。

【0027】本発明の黒鉛材料と上記の結着剤との混合
 様式としては、各種の形態をとることができる。すなわ
 ち、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が黒鉛
 材料の粒子に絡み合う形で混合した形態、または、結着
 剤の層が炭素質物の粒子表面に付着した形態などが挙げ
 られる。炭素質物と上記結着剤との混合割合は、炭素質
 物に対し、好ましくは0.1~30重量%、より好まし
 くは0.5~10重量%である。30重量%を超える量
 の結着剤を添加すると、電極の内部抵抗が大きくなって
 好ましくなく、0.1重量%未満の量では、集電体と炭
 素質粉体との結着性に劣る傾向がある。

【0028】リチウムイオン二次電池

本発明の黒鉛材料を用いた上記電極を負極として利用す
 ることによって、良好な特性を有するリチウムイオン二
 次電池を提供することができる。本発明のリチウムイオ
 ン二次電池は、上記電極を負極として用いるものであれ
 ば、特にその構造の詳細や製造方法は制限されない。例
 えば、上記負極板と以下に説明する電解液、正極板を、
 その他の電池構成要素であるセパレータ、ガスケット、
 集電体、封口板、セルケース等と組み合わせて二次電池
 を構成することができる。作製可能な電池は筒型、角

型、コイン型等特に限定されるものではないが、基本的
 にはセル床板上に集電体と負極材料を乗せ、その上に電
 解液とセパレータを、更に負極と対向するように正極を
 乗せ、ガスケット、封口板と共にかしめて二次電池とす
 る。

【0029】電解液用に使用できる非水溶媒としては、
 プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、クロ
 ロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカー
 ボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネ
 ート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エ
 チルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネ
 ート、イソプロピルメチルカーボネート、エチルプロピ
 ルカーボネート、イソプロピルエチルカーボネート、ブチ
 ルメチルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジ
 プロピルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、 γ -
 ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテ
 トラヒドロフラン、スルホラン、3-メチルスルホラ
 ン、2, 4-ジメチルスルホラン、1, 3-ジオキサソ
 ン、酢酸メチル、酢酸エチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル
 等の有機溶媒の単独、または、二種類以上を混合したも
 のを用いることができる。また、負極上に良質のパンベ
 ーション膜を形成することができる公知の化合物を任意
 の割合で上記単独または混合溶媒に添加してもよい。

【0030】これらの溶媒に、0.5~2.0M程度の
 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 等の無機のリチウム塩、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2F_5$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、 $LiN(SO_3CF_3)_2$ 等の有機のリチウム塩を電解質として上記溶媒に
 溶解して電解液とすることができる。また、リチウムイ
 オン等のアルカリ金属カチオンの導電体である高分子固
 体電解質を用いることもできる。

【0031】正極の材料は、特に限定されないが、リチ
 ウムイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電時に吸
 蔵・放出できる金属カルコゲン化合物からなることが好
 ましい。その様な金属カルコゲン化合物としては、バナ
 ジウムの酸化物、硫化物、モリブデンの酸化物、硫化
 物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、硫化物および、
 これらの複合酸化物、複合硫化物等が挙げられる。ま
 た、 $LiMY_2$ (Mは、Co、Ni等の遷移金属、Y
 は、O、S等のカルコゲン化合物)、 LiM_2Y_4 (Mは
 Mn、YはO)、 WO_3 等の酸化物、 CuS 、 $Fe_{0.28}V_{0.75}S_2$ 、 $Na_{0.1}CrS_2$ 等の硫化物、 $NiPS_3$ 、 $FePS_3$ 等のリン、硫黄化合物、 VSe_2 、 $NbSe_3$ 等
 のセレン化合物等を用いることもできる。これらを負極
 材と同様、結着剤と混合して集電体の上に塗布して正極
 板とする。電解液を保持するセパレーターは、一般的に
 保液性に優れた材料であり、例えば、ポリオレフィン系
 樹脂の不織布や多孔性フィルムなどを使用して、上記電
 解液を含浸させることができる。

【0032】

【実施例】以下に具体例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の具体例に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0033】（実施例1）人造黒鉛A（ d_{002} ：3.35 Å、粒径22 μm）の粉末3 kgと、有機物としてナフサ分解時に得られるエチレンヘビーエンドタール（三菱化学（株）社製）1 kgとを混合機で20分混合し混合物を得た。この混合物63 gを、黒鉛製トレー（内寸140 mm角、深さ20 mm）に仕込み、雰囲気ガス導入口及びガス排出管を接続した内径300 mmφ、奥行き900 mmのインコネル製インナーマッフルを有する焼成炉に入れ、窒素ガスを10 L/minの速度で流しながら、1300℃まで500℃/時間の速度で昇温し、その温度で一時間保持した後室温まで放冷し、複合炭素質物49 gを得た。得られた複合炭素質物を多数のピンを有する衝撃式粉碎机で粉碎し、5~50 μmの粒径範囲の粉末状の複合炭素質物とした。この複合炭素質物100 gをフッ素処理用反応器内に入れ、容器内を真

空に保った後、フッ素含有ガス（F₂：39.5 vol %、O₂：60.5 vol %）を導入し、室温下、大気圧で10分間15 rpmで回転させながらフッ素処理して黒鉛材料を得た。

【0034】（実施例2）実施例1と同法により得られた粉末状の複合炭素質物40 gを湿式オゾン処理用反応器内に入れ、オゾン発生装置を用いて、オゾン濃度10重量%の酸素ガスを3 L/min流しながら室温下、0.1 N酢酸100 ml中で2.5時間オゾン処理して

黒鉛材料を得た。

【0035】（実施例3）実施例1と同法により得られた粉末状の複合炭素質物20 gをガラスフラスコ内に入れ、15.5 NのHNO₃水溶液175 mlを導入し、50℃で24時間反応させることによって黒鉛材料を得た。

【0036】（実施例4）天然黒鉛B（ d_{002} ：3.36 Å、粒径19 μm）の粉末3 kgと、有機物としてナフサ分解時に得られるエチレンヘビーエンドタール（三菱化学（株）製）1 kgとを混合機で20分混合し混合物を得た。この混合物63 gを、黒鉛製トレー（内寸140 mm角、深さ20 mm）に仕込み、雰囲気ガス導入口及びガス排出管を接続した内径300 mmφ、奥行き900 mmのインコネル製インナーマッフルを有する焼成炉に入れ、窒素ガスを10 L/minの速度で流しながら、1300℃まで500℃/時間の速度で昇温し、その温度で一時間保持した後室温まで放冷し、複合炭素質物49 gを得た。得られた複合炭素質物を多数のピンを有する衝撃式粉碎机で粉碎し、5~50 μmの粒径範囲の粉末状の複合炭素質物とした。この複合炭素質物1

00 gをフッ素処理用反応器内に入れ、容器内を真空中に保った後、フッ素含有ガス（F₂：100 vol %）を導入し、室温下、大気圧で10分間15 rpmで回転させながらフッ素処理して黒鉛材料を得た。

【0037】（比較例1）フッ素処理を行わないこと以外は、実施例1と同様に処理して黒鉛材料を得た。

（比較例2）フッ素処理を行わないこと以外は、実施例4と同様に処理して黒鉛材料を得た。

（比較例3）天然黒鉛Bの粉末をそのまま黒鉛材料とした。

【0038】（試験例1）実施例および比較例で製造した各黒鉛材料の物性を、以下の方法にしたがって測定した。

（1）昇温時のCOおよびCO₂脱離量の測定
発生ガスを同定、定量するTG-MS（アネルバ社製AGS7000）に接続された加熱炉（真空理工社製）に、各黒鉛材料400 mgを仕込み、Heガスを80 ml/minで流しながら10℃/minの速度で室温（25℃）から800℃まで昇温し、黒鉛材料より脱離するCOガス量とCO₂ガス量を測定して和を求めた。

【0039】（2）ラマンスペクトル測定
日本分光社製NR-1800を用いて、各黒鉛材料に波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を30 mWの強度で照射した。1570~1620 cm⁻¹の範囲に存在するピークの強度（IA）および、1350~1370 cm⁻¹の範囲に存在するピークの強度（IB）を測定し、これらから計算されるR値（IB/IA）を求めた。また、1570~1620 cm⁻¹の範囲に存在するピークの半値幅（Δν）も求めた。結果を以下の表1に示す。

【0040】（試験例2）実施例および比較例で製造した各黒鉛材料を用いて半電池を作製し、特性試験を行った。まず、炭素質物に熱可塑性エラストマーをバインダーとして加えたスラリーを作製し、ドクターブレード法で銅箔上に塗布してシート電極を作製した。この電極を直径15.4 mmの円盤状に打ち抜き、電解液を含浸させたセパレーターを中心にリチウム金属電極に対向させた2016タイプコインセルを作製した。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比2：8の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1.5 mol/Lの割合で溶解させたものを使用した。

【0041】充放電試験では、電流密度0.17 mA/cm²で両電極間の電位差が0 Vになるまで充電を行い、1.5 Vになるまで0.33 mA/cm²で放電を行って3サイクル目の脱ドープ容量を可逆容量とした。また、高率での充放電試験では、0.17 mA/cm²で充電の後、5.0 mA/cm²で放電を行って脱ドープ容量を測定し、通常レートの場合を基準とした容量維持率を求めた。結果を以下の表1に示す。

【0042】

【表1】

	黒鉛材料の物性			半電池の特性	
	COおよびCO ₂ の 脱離量 (μmol/g)	R 値	Δν (cm ⁻¹)	可逆容量 (mAh/g)	高率における容 量維持率 (%)
実施例 1	12.5	0.40	28.5	350	98
実施例 2	15.3	0.36	27.3	368	96
実施例 3	8.8	0.38	27.4	375	94
比較例 1	3.9	0.33	25.9	340	95
実施例 4	13.3	0.41	29.9	365	97
比較例 2	3.5	0.35	26.6	350	96
比較例 3	19.0	0.18	18.1	340	98

【0043】

【発明の効果】本発明の黒鉛材料を含む電極を負極として用いたリチウムイオン二次電池は、従来のリチウムイオン二次電池に比べて可逆容量が大きく、急速充放電で

も高容量を維持するという優れた特徴を有する。したがって、本発明の黒鉛材料、電極およびリチウムイオン二次電池は、二次電池が必要とされる様々な分野で広範に利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山口 祥司
香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株式会社坂出事業所内

(72)発明者 渡辺 賢治
香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株式会社坂出事業所内

(72)発明者 見勢 信猛
福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号
三菱化学株式会社黒崎事業所内

Fターム(参考) 4G046 EA06 EB06 EB07 EB11 EB13
EC02 EC06
5H003 AA01 AA02 BA07 BB01 BC01
BC06 BD00 BD01 BD03
5H014 AA01 BB11 CC07 EE08 HH00
HH01
5H029 AJ02 AJ03 AK02 AK03 AK05
AL06 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ01 CJ12 CJ14 CJ21 DJ12
DJ16 DJ17 DJ18 HJ00 HJ13
HJ14